

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 28 SEP 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 42 042.8

**Anmeldetag:** 11. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** Wacker-Chemie GmbH,  
81737 München/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung eines  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers

**IPC:** C 04 B 41/50

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 05. August 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Kahle

## Verfahren zur Herstellung eines $\text{Si}_3\text{N}_4$ beschichteten $\text{SiO}_2$ -Formkörpers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers.

Poröse, offenporige, amorphe  $\text{SiO}_2$ -Formkörper werden auf vielen technischen Gebieten benutzt. Als Beispiele seien Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien oder Hitzeschilder genannt. Ferner werden poröse, offenporige, amorphe  $\text{SiO}_2$ -Formkörper in rechteckiger Form zum Kristallisieren von Silicium bei der Herstellung von polykristallinem Solarsiliciumblöcken verwendet. Diese rechteckigen Tiegel werden im Folgenden als Solartiegel bezeichnet.

Wird flüssiges Silicium durch langsames Abkühlen in den Solartiegeln kristallisiert, schrumpft es stärker als der Solartiegel aus  $\text{SiO}_2$ . Da sich das Silicium sehr fest mit der Tiegelninnenseite verbindet, kommt es zu Rissen im polykristallinen Siliciumblock. Da dies unter allen Umständen vermieden werden muss, werden alle Solartiegel innenseitig mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht versehen, die ein Anhaften des Siliciums am Tiegel verhindert.

Die porösen, offenporigen, amorphen Solartiegel werden im Allgemeinen über ein keramisches Schlickergussverfahren hergestellt. Dabei werden  $\text{SiO}_2$  Partikel in Wasser dispergiert, z. B. mittels eines Druckgussverfahrens geformt, anschließend getrocknet und mittels einer Wärmebehandlung (Sinterung) verfestigt (angesintert). In einem zweiten Schritt wird die  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht innenseitig aufgebracht. Stand der Technik ist hier die Verwendung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver, das über ein Plasmaverfahren (sog. Plasmaspritzen) auf die Tiegeloberfläche aufgetragen wird und dort die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht bildet.

Um einen möglichst hohen Wirkungsgrad des Solarsiliciums zu erreichen, ist es äußerst wichtig, das hochreine Silicium während der Kristallisation nicht mit Metallen zu verunreinigen. Daher

muss sowohl der Solartiegel, als auch die  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht möglichst rein hergestellt werden.

Bei den aus dem Stand der Technik bekannten Methoden zum Sintern der porösen, offenporigen, amorphen Solartiegel, wie z. B. Ofensintern, Zonensintern, Sintern im Lichtbogen, Kontaktsintern, Sintern mit heißen Gasen oder mittels Plasma werden die zu sinternden Solartiegel durch Übertragung von thermischer Energie bzw. Wärmestrahlung erhitzt. Sollen die auf diesem Weg herzustellenden Solartiegel eine extrem hohe Reinheit bezüglich jeglicher Art von Fremdatomen aufweisen, so führt der Einsatz von heißen Gasen oder heißen Kontaktflächen zu einer unerwünschten Kontamination mit Fremdatomen.

Beim Aufbringen der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht mittels Plasmaverfahrens kommt es ebenfalls zu einer Übertragung von thermischer Energie mittels Wärmestrahlung. Auch dabei führt der Einsatz von heißen Gasen zu einer unerwünschten Kontamination mit Fremdatomen.

Ferner sind aus dem Stand der Technik aufwendige zweistufige Verfahren zur Herstellung von mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beschichteten Solartiegeln bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beschichteter  $\text{SiO}_2$ -Formkörper bereit zu stellen, bei dem die Gefahr einer Kontamination sowohl der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht als auch des  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers vermindert ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren bei dem auf die Oberfläche eines amorphen offenporigen  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers ein Präkursor, der zur Bildung einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht geeignet ist, aufgebracht wird und anschließend diese Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers durch ein kontaktloses Erwärmen mittels eines Laserstrahls derart erhitzt wird, dass im Laserstrahl in situ eine Umwandlung des Präkursors in eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht erfolgt.

Prinzipiell sind alle Laser verwendbar, bevorzugt ist jedoch ein Laser mit einem Strahl einer Wellenlänge von 10,6  $\mu\text{m}$ . Als Laser eignen sich insbesondere alle kommerziell erhältlichen  $\text{CO}_2$ -Laser.

5

Unter einem  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper ist ein aus amorphen  $\text{SiO}_2$  Partikeln (Kieselglas) durch Formgebungsschritte hergestellter poröser amorpher offenporiger Formkörper zu verstehen. Vorzugsweise ist der Grünkörper noch nicht einer Verfestigung mittels Temperaturbehandlung unterworfen worden.

10

$\text{SiO}_2$ -Grünkörper sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung ist z. B. in den Patenten EP 705797, EP 318100, EP 653381, DE-OS 2218766, Gb-B-2329893, JP 5294610, US-A-4,929,579 beschrieben. Besonders geeignet sind  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper, deren Herstellung in DE-A1-19943103 beschrieben ist.

15

Als Präkursoren zur Bildung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht können alle Materialien verwendet werden, die nach Erhitzen eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht ausbilden können. Solche Materialien sind beispielsweise  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver, Siliciumpulver, Siliciumoxid-Kohlenstoff-Gemische oder Polysilazane. Sofern es sich beim erfindungsgemäßen Formkörper um einen Solartiegel handelt, ist ein einseitiger Auftrag des Präkursors auf die innenseitige Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers bevorzugt.

20

Als Präkursor bevorzugt ist ein  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver. Es wird auf die Oberfläche des Grünkörpers aufgetragen, ggf. getrocknet und bildet durch die adsorbierte Energie des Laserstrahls eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht.

30

Als  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver können alle handelsüblichen Pulver (z.B. der Firma H.C. Stark) verwendet werden. Vorzugsweise werden besonders feinkörnige  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver mit einer Körnung zwischen 100nm und 100 $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 100nm und 50 $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt zwischen 100nm und 10 $\mu\text{m}$  verwendet.

35

Das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver kann nach allen dem Fachmann bekannten Methoden auf die Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers aufgetragen werden. Bevorzugt ist ein Besprühen der Oberfläche mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver-Dispersion. Als Dispergiermittel sind prinzipiell alle Lösemit-  
 5 tel geeignet, bevorzugt sind Alkohole, Aceton und Wasser, besonders bevorzugt ist Wasser. Ferner können zur besseren Dispersion des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulvers auch alle dem Fachmann bekannten Zusätze verwendet werden, wie z. B. Dispergiermittel und Verflüssiger.

10

Wird das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver als Dispersion aufgetragen, erfolgt nach dem Auftrag vorzugsweise eine Trocknung der Schicht. Das Trocknen erfolgt dabei mittels dem Fachmann bekannter Methoden wie z.B. Vakuumtrocknung, Trocknung mittels heißer Gase wie z.B.  
 15 Stickstoff oder Luft oder Kontakttrocknung. Auch eine Kombination der einzelnen Trocknungsmethoden ist möglich. Bevorzugt ist eine Trocknung mittels heißer Gase.

20

Die so erhaltene  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulverschicht hat im Allgemeinen eine Schichtdicke von 1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , bevorzugt eine Schichtdicke von 1 bis 500  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 1 bis 100  $\mu\text{m}$ . Fig. 1 zeigt eine entsprechend beschichtete Oberfläche.

Um die  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht auszubilden und vorzugsweise gleichzeitig den Grünkörper durch eine Ansinterung zu verfestigen, wird der Grünkörper nach dem Auftrag des Präkursors von einem Laserstrahl mit einem Brennfleckdurchmesser von vorzugsweise mindestens 2 cm bestrahlt.

30

Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Strahlungsleistungsdichte von 50W bis 500W pro Quadratzentimeter, besonders bevorzugt von 100 bis 200 und ganz besonders bevorzugt von 130 bis 180  $\text{W}/\text{cm}^2$ . Die Leistung pro  $\text{cm}^2$  muss zumindest so groß sein, dass ein  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschichtbildung erfolgt.

35

Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschichtbildung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1600°C, besonders bevorzugt zwischen 1000°C und 1200°C.

Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise gleichmäßig und kontinuierlich.

- 5 Das gleichmäßige, kontinuierliche Bestrahlen des vorbehandelten  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers lässt sich prinzipiell durch eine bewegliche Laseroptik und/oder einer entsprechenden Bewegung des Tiegels im Strahl des Lasers durchführen.
- 10 Die Bewegung des Laserstrahls lässt sich mit allen dem Fachmann bekannten Methoden durchführen, z. B. mittels eines Strahlführungssystems, das eine Bewegung des Laserfokus in alle Richtungen ermöglicht. Die Bewegung des Grünkörpers im Laserstrahl lässt sich ebenfalls mit allen dem Fachmann bekannten Methoden
- 15 durchführen, z. B. mittels eines Roboters. Ferner ist eine Kombination beider Bewegungen möglich.

Bei größeren Formkörpern, z.B. Solartiegeln, ist ein Abrastern, d.h. ein kontinuierliches, flächendeckendes Verfahren der Probe

20 unter dem Laserbrennfleck bevorzugt.

Die Bildung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht wird an jedem Ort über den Eintrag an Laserleistung gesteuert.

- Bevorzugt ist eine möglichst gleichmäßige Bildung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht. Durch die Geometrie des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers bedingt, kann es sein, dass der Strahl des Lasers während der Bestrahlung des Grünkörpers nicht immer unter einem konstanten Winkel auf die Grünkörperoberfläche trifft. Da die Absorption der Laserstrahlung winkelabhängig ist, ergibt sich dadurch eine un-
- 30 gleichmäßig dicke  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht. Eine gleichmäßige  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht wird dadurch erhalten, dass mit einer entsprechenden Brennflecktemperaturmessung zu jeder Zeit die Temperatur im Brennfleck des Lasers gemessen werden kann. Dabei wird
- 35 ein Teil der reflektierenden Wärmestrahlung über ein spezielles Spiegelsystem auf ein Pyrometer übertragen, welches zur Temperaturmessung dient.

Durch Einbindung dieser Temperaturmessung in das Gesamtsystem Laser und bewegter Grünkörper können darüber hinaus eine oder mehrere der Prozessgrößen Laserleistung, Verfahrenweg, Verfahrensgeschwindigkeit und Laserfokus während der Laserbestrahlung des Grünkörpers so angepasst werden, dass eine gleichmäßige  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht erzielt werden kann (Fig. 2 und 3).

Ferner ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wichtig, dass die  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper eine poröse Struktur aufweisen und somit Präkursoren leicht in den oberflächennahen Bereich des Grünkörpers infiltriert werden können. Dies ermöglicht die Ausbildung eines Silizium-Oxi-Nitrid Interfaces zwischen  $\text{SiO}_2$ -Scherben und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht.

Vorzugsweise kann die  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschichtbildung während des gesamten Prozesses unter reduziertem Druck bzw. Vakuum durchgeführt werden.

Wird unter reduzierten Druck gearbeitet, liegt der Druck dabei unterhalb des Normaldrucks von 1013,25 mbar, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 100 mbar, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 1 mbar. In einer besonderen Ausführungsform kann auch unter Vakuum ( $< 10^{-3}$  mbar) gearbeitet werden, um absolut blasenfreie Schichten zu erzeugen.

Durch die punktuelle Verweildauer des Brennflecks lässt sich über die  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht hinaus auch die Verfestigung des Grünkörpers bis hin zur vollständigen Verglasung steuern.

Dies geschieht durch Wärmeleitung von der heißen Körperoberfläche in den Formkörper hinein bei Temperaturen oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$ .

Aufgrund der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit des Kieselglases kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine sehr scharfe und definierte Grenzfläche zwischen verfestigten und unverfestigten Bereichen im  $\text{SiO}_2$ -Formkörper erzeugt werden. Dies führt zu  $\text{SiO}_2$ -Formkörpern mit einem definierten Sintergradienten.

Darüber hinaus wird durch den extremen Temperaturverlauf im  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper während des Prozesses eine Kristallisation des Kieselglases unterdrückt.

5

Da sich bei einer innenseitigen Verfestigung eines Grünkörpers in Tiegelform kein Schrumpf der Tiegelaußenseite einstellt, können auf diese Weise einfach endkonturnahe Tiegel hergestellt werden.

10

Bei dem innenseitig mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht versehenen angesinterten offenporigen  $\text{SiO}_2$ -Formkörper handelt es sich vorzugsweise um einen Tiegel für die Kristallisation von Solarsilizium.

15

Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme eines mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers.

20

Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$  Formkörpers mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Mit Pfeil markiert sind Punkte an denen eine Sinterhalsbildung sichtbar ist.

Fig. 3 zeigt das Röntgendiffraktometer-Spektrum (RDA) eines  $\text{SiO}_2$  Formkörpers mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben.

30

**Beispiel 1:** Herstellung eines offenporigen porösen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers in Tiegelform

35

Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an das in US-A-2003-0104920 beschriebene Verfahren.

In einem 10 Liter Kunststoffbecher wurden 3800 g bidest.  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt. Mit einem kunststoffbeschichteten Propellerrührer



wurden zunächst 712 g Fumed Silica ,BET Oberfläche 200 m<sup>2</sup>/g, erhältlich unter der Bezeichnung Wacker HDK® bei der Firma Wacker Chemie GmbH. München, in 30 min eingerührt. Anschließend wurden portionsweise in 30 min 8188 g Fused Silica, mittlere  
 5 Teilchengröße 15 µm, erhältlich unter der Bezeichnung Excelica® SE-15 bei der Firma Tokuyama zugegeben und dispergiert. Im Anschluss an die vollständige Dispergierung wurde die Dispersion 10 Minuten einem leichten Unterdruck (0,8 bar) unterzogen, um eventuelle eingeschlossene Luftblasen zu entfernen.

10 Die so hergestellte Dispersion bestand aus 8900 g Feststoff, was einem Feststoffgehalt von 70 Gew.% entspricht (davon wiederum 92% Fused Silica und 8% Fumed Silica).

15 Die Herstellung des Grünkörpers erfolgte mittels keramischer Druckgusstechnik. Dazu wird die SiO<sub>2</sub>-Dispersion von einem Vorlagebehälter mit einem Druck von 10 bar durch ein Leitungssystem zwischen zwei offenporige Kunststoffmembranen aus Methylmethacrylat gepresst. Die Membranen weisen eine Porosität von  
 20 30 Vol.% und einen mittleren Porenradius von 20 µm auf. Der Abstand der beiden Membranen zueinander lässt die Bildung eines 10 mm dicken Scherbens zu.

Die beiden Membrane werden mit einem Schließdruck von 200 bar beaufschlagt.

Durch den Druck, der auf der Dispersion lastet, wird der größte Teil des Wassers der Dispersion in die Membrane gedrückt. Es bildet sich der SiO<sub>2</sub> Scherben.

Nach Ablauf der Scherbenbildung von 45 min wird der Druck im Vorlagebehälter auf 0 bar Überdruck reduziert. Spezielle in der  
 30 Membrane verlegte Luft- und Wasserleitungen ermöglichen es, den gebildeten Formkörper durch die poröse Membrane mit Luft oder Wasser zur Endformung zu beaufschlagen. Dabei löst sich der Formkörper von der Membrane.

Zuerst wird der Formkörper von der äußeren Membrane gelöst,  
 35 dann von der inneren.

Der so hergestellte amorphe offenporige poröse Formkörper weist einen Feststoffgehalt von 89 Gew.% und einem Restwassergehalt

von 11 Gew.% auf. Nach einer Trocknung bei 90°C für 3 Stunden ist der Formkörper vollständig getrocknet.

## 5 Beispiel 2: Innenseitige Beschichtung mit $\text{Si}_3\text{N}_4$ Pulver

172 g  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver (der Firma H.C. Stark,  $D_{50}$  Wert 4  $\mu\text{m}$ ) wurden in 50 g bidestilliertes Wasser mit Hilfe eines kunststoffbeschichteten Propellerrührers dispergiert. Diese Dispersion wurde mit Hilfe einer handelsüblichen Lacksprühpistole gleichmäßig auf die Tiegelinnenseite aufgesprüht, bis sich eine 100 $\mu\text{m}$  dicke Schicht gebildet hatte. (siehe Fig. 1) Daran schloss sich eine einstündige Trocknung bei 90°C im Trockenschrank an.

## 15 Beispiel 3: Bildung der $\text{Si}_3\text{N}_4$ Sinterschicht mittels $\text{CO}_2$ Laser

Der Tiegel wurde mittels eines ABB-Roboters (Typ IRB 2400) im Fokus eines  $\text{CO}_2$ -Lasers (Typ TLF 3000 Turbo) mit 3 kW Strahlleistung bestrahlt.

20 Der Laser war mit einem starren Strahlführungssystem ausgestattet und alle Freiheitsgrade der Bewegung wurden vom Roboter bereitgestellt. Neben einem Umlenkspiegel, der die vom Laserresonator horizontal austretende Strahlung in die Vertikale umlenkt, war die Strahlführung mit einer Optik zum Aufweiten des Primärstrahls ausgestattet. Der Primärstrahl hatte einen Durchmesser von 16 mm. Nachdem der parallele Primärstrahl die Aufweiteoptik passiert hatte, ergab sich ein divergenter Strahlengang. Der Brennfleck auf dem Tiegel hatte einen Durchmesser von 30 50 mm bei einem Abstand von ca. 450 mm zwischen Optik und Tiegel. Der Roboter wurde über ein auf die Tiegelgeometrie angepasstes Programm gesteuert. Bei rotierendem Tiegel (Winkelgeschwindigkeit 0,15°/s) wurde zunächst der obere Rand des Tiegels vom Laser in einem Winkelbereich von 375° überstrichen. 35 Dann wurde in Form einer Schraube der Rest der Innenfläche des Tiegels abgefahren. Rotationsgeschwindigkeit und Vorschubgeschwindigkeit des Tiegels auf einer Achse vom Tiegelrand zur Mitte hin wurden hierbei so beschleunigt, dass die überstriche-

ne Fläche pro Zeit konstant war. Die Bestrahlung erfolgte mit  $150 \text{ W/cm}^2$ .

- 5 Im gleichen Verfahrensschritt wurde neben der Bildung einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht auf der Grünkörperoberfläche auch ein Ansin-  
tern des  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers durch Wärmeleitung von der heißen in-  
neren Oberfläche in das Innere des Formkörpers erreicht. Nach  
der Laserbestrahlung ist der Tiegel unter Beibehaltung seiner  
ursprünglichen, äußeren Geometrie mit einer  $100\mu\text{m}$  dicken,  
gleichmäßigen, festen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschicht flächendeckend be-  
10 deckt. (siehe Fig. 2)

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Formkörpers aus einem  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine Oberfläche des amorphen offenporigen  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers ein Präkursor, der zur Bildung einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht geeignet ist, aufgebracht wird und anschließend im Laserstrahl in situ eine Umwandlung des Präkursors in eine  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht erfolgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Laserstrahl um den Strahl eines  $\text{CO}_2$  Lasers handelt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim  $\text{SiO}_2$ -Formkörper um einen Solartiegel handelt, und der Auftrag des Präkursors einseitig auf die innenseitige Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers erfolgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Präkursor, der zur Bildung einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht geeignet ist, ausgewählt ist aus der Gruppe  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver, Siliciumpulver, Siliciumoxid-Kohlenstoff-Gemische und Polysilazane.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass der Präkursor ein  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver ist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulver eine Körnung zwischen 100nm und 100µm, bevorzugt zwischen 100nm und 50µm und besonders bevorzugt zwischen 100nm und 10µm besitzt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver in Form einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver-Dispersion durch Besprühen der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers aufgebracht und anschließend getrocknet wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion ein Dispergiermittel ausgewählt aus der Gruppe Alkohole, Aceton und Wasser umfasst.
- 5 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die auf der Oberfläche vorliegende  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Pulverschicht eine Schichtdicke von 1 bis  $1000\mu\text{m}$ , bevorzugt von 1 bis  $500\mu\text{m}$  hat.
- 10 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper nach dem Auftrag des Präkursors von einem Laserstrahl mit einem Brennfleckdurchmesser von mindestens 2 cm bestrahlt wird.
- 15 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Laserstrahl eine Strahlungsleistungsdichte von 50W bis 500W pro Quadratzentimeter, besonders bevorzugt von 100 bis 200 und ganz besonders bevorzugt von 130 bis  $180 \text{ W/cm}^2$  besitzt.
- 20 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Sinterschichtbildung bei einer Temperatur zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1600^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt zwischen  $1100^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  erfolgt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung gleichmäßig und kontinuierlich erfolgt.

### **Zusammenfassung**

#### **Verfahren zur Herstellung eines $\text{Si}_3\text{N}_4$ beschichteter $\text{SiO}_2$ - Formkörpers**

5

Verfahren zur Herstellung eines  $\text{Si}_3\text{N}_4$  beschichteten  $\text{SiO}_2$ -  
Formkörpers aus einem  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper, dadurch gekennzeichnet,  
dass auf eine Oberfläche des amorphen offenporigen  $\text{SiO}_2$ -  
10 Grünkörpers ein Präkursor, der zur Bildung einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -  
Sinterschicht geeignet ist, aufgebracht wird und anschließend  
im Laserstrahl in situ eine Umwandlung des Präkursors in eine  
 $\text{Si}_3\text{N}_4$  -Sinterschicht erfolgt.

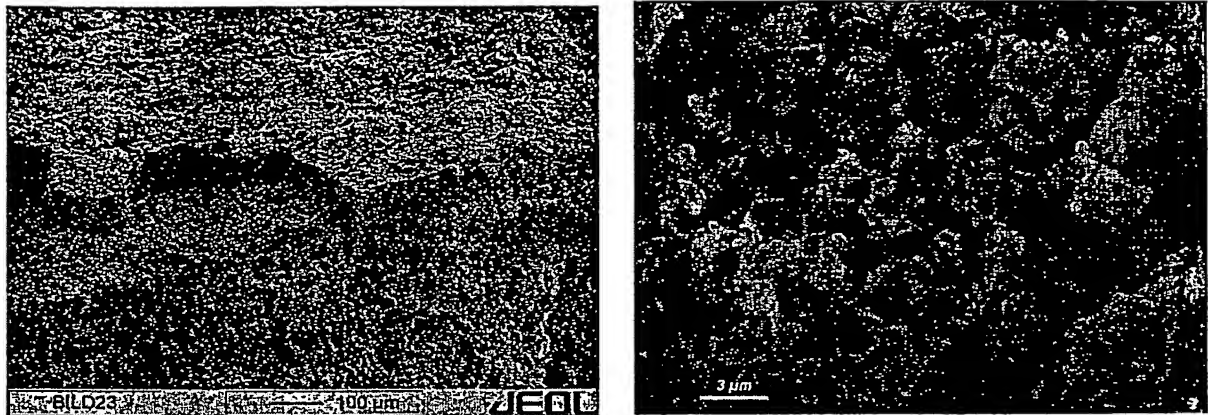


Fig. 1 REM-Aufnahme der Oberfläche eines mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers vor der Laserbestrahlung. In der Vergrößerung wird die porige Struktur der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht deutlich.

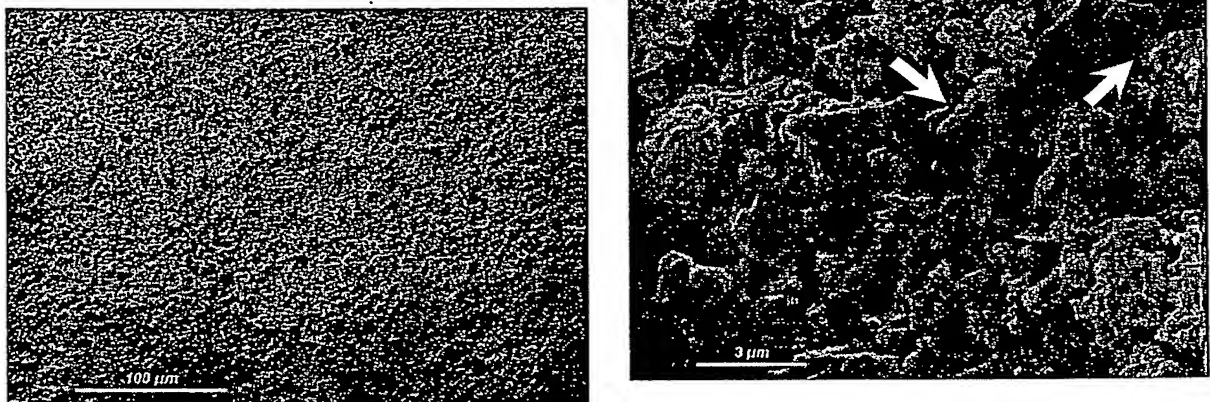


Fig. 2 REM-Aufnahme der Oberfläche eines  $\text{SiO}_2$  Formkörpers mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sinterschicht nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die weißen Pfeile markieren gebildete Sinterhalse in der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht.

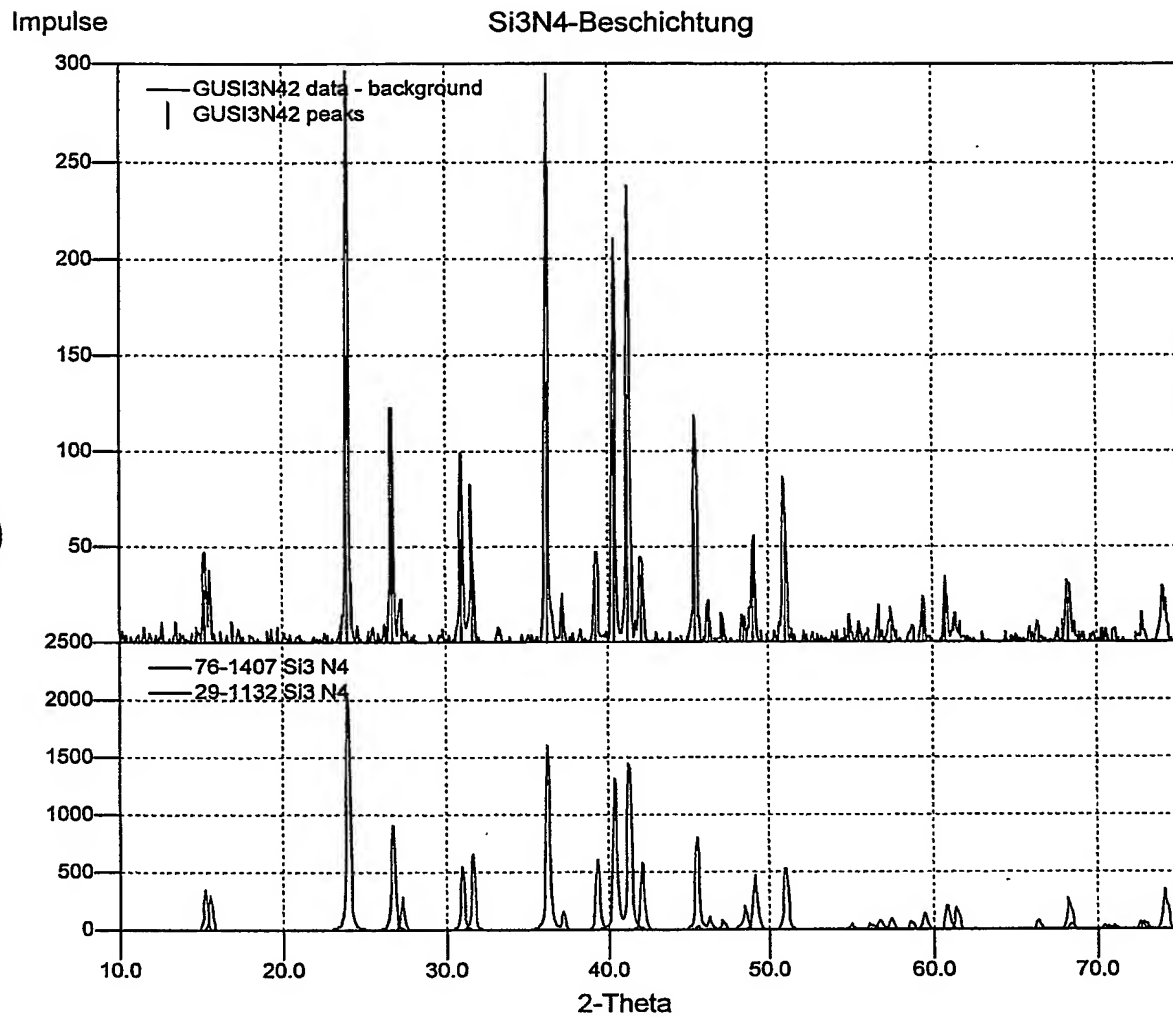


Fig. 3: RDA-Spektrum eines SiO<sub>2</sub> Formkörpers mit einer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Sinterschicht nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**